

⑤

Int. Cl. 2:

**G 03 C 1/04**

D 4

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 26 16 992 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 26 16 992**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 16 992.6

⑬

Anmeldetag:

17. 4. 76

⑭

Offenlegungstag:

3. 11. 77

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

—

⑤④

Bezeichnung:

Lichtempfindliches Material zur Herstellung von Druckformen und Ätzresistagen

⑦①

Anmelder:

Agfa-Gevaert AG, 5090 Leverkusen

⑦②

Erfinder:

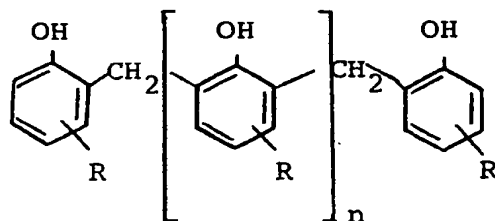
Schmidt, Mandred, Dr., 4150 Krefeld; Strobach, Jürgen, 5074 Odenthal; Freitag, Dieter, Dr., 4150 Krefeld

**DT 26 16 992 A 1**

OFFENLEGUNGSSCHRIFT

Patentansprüche

1. Lichtempfindliches Material zur Herstellung von Druckformen und Ätzresistagen, bestehend aus einem Träger und einer aus einer lichtempfindlichen Substanz und einem Novolak bestehenden lichtempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht einen nicht vernetzten Novolak der allgemeinen Formel



worin

R = ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit  
1 bis 9 Kohlenstoffatomen und

n = 12 bis 38

enthält, dessen durchschnittliches Molekulargewicht  $\bar{M}_{OS} =$   
1200 bis 3800 beträgt.

2. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus einem isomeren m-, p-Kresolgemisch (Gew.-Verhältnis 1:1) und Formaldehyd gebildeter Novolak mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von  $M_{OS} = 1200$  bis 1800 enthalten ist.

AG 14 26

- 18 -

709844/0200

ORIGINAL INSPECTED

2616992

# AGFA-GEVAERT AG

PATENTABTEILUNG

LEVERKUSEN

Gs/AB

**2**

15. April 1976

Lichtempfindliches Material zur Herstellung von Druckformen  
und Ätzresistagen

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches Material zur Herstellung von Druckformen und Ätzresistagen, dessen lichtempfindliche Schicht einen speziellen löslichen Novolak mit hohem Molekulargewicht enthält.

Es ist bekannt, als positiv arbeitende Fotolacke Lösungen einer lichtempfindlichen Substanz und eines Novolaks zu verwenden (DT-OS 2 208 699). Die für die Herstellung dieser Fotolacke beschriebenen Novolake gehören zu den bekannten Typen auf der Basis von Phenol und Alkylphenolen. Sie werden durch saure Kondensation von Phenolen mit Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, im Mol-Verhältnis Phenol/Aldehyd 1 :  $\leq 1$  hergestellt. Man erreicht dabei durchschnittliche Molekulargewichte von 600 bis 700 mit Molekulargewichtsmaxima von 1200 (H. Kittel "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Band I, Teil 1, Seite 336 ff; Verlag W.A. Colomb 1971; R. Vieweg und E. Becker 'Kunststoffhandbuch', Band X (Duroplaste), Seite 47 ff, Carl Hanser - Verlag, München, 1968). Solche oligomere Gemische lassen sich durch Umsetzung mit Hexamethylentetramin wohl zu hochmolekularen vernetzten Produkten aufbauen, die aber sind aufgrund ihrer Unlöslichkeit für eine Anwendung in Fotoresistlacken unbrauchbar.

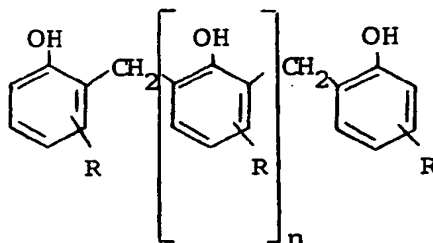
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Schichten zur Herstellung von Druckformen und Ätzresistagen zu entwickeln, die eine verbesserte Elastizität und eine erhöhte Stabilität in

AG 14 26

709844/0200

alkalischen Verarbeitungsbädern aufweisen und die ohne Schwierigkeiten mittels der verschiedenen, für diesen Zweck üblichen, Beschichtungsverfahren aufgetragen werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein lichtempfindliches Material zur Herstellung von Druckformen und Ätzresistagen, bestehend aus einem Träger und einer aus einer lichtempfindlichen Substanz und einem Novolak bestehenden lichtempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht einen nicht vernetzten Novolak der allgemeinen Formel



worin:

R = ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit ein bis neun Kohlenstoffatomen, der in m- oder p-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe steht, und

n = 12 bis 38

enthält, dessen durchschnittliches Molekulargewicht  $\bar{M}_{OS} = 1200$  bis 3800 beträgt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Novolake sind wie die bisher bekannten Novolake in organischen Lösungsmitteln wie Butylacetat, Methyl- oder Äthylglykolacetat, Chlorbenzol, Aceton, Cyclohexanon und Dioxan gut löslich. Sie besitzen darüber hinaus aber eine höhere Alkalibeständigkeit und eine weit höhere Lösungsviskosität als die bekannten Novolake. Hohe Lösungsviskositäten werden beispielsweise von Fotoresistlackformulierungen verlangt, die zur Druckplatten-Herstellung nach dem Vorhanggießsystem Verwendung finden sollen.

Die hervorragende Elastizität und geringe Alkaliempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Novolakharze bedingt eine geringere Kratz-

AG 14 26

- 1 -

709844/0200

empfindlichkeit sowie eine verbesserte Verarbeitbarkeit der daraus hergestellten Lackbeschichtungen, wodurch wiederum die Ausschußquote bei der Fertigung von Druckformen oder Ätzresistagen klein gehalten werden kann.

Die hohe Viskosität der mit den Novolaken der Erfindung gefertigten Lackformulierungen hat den Vorteil, für die Herstellung der lichtempfindlichen Schichten alle für diese Zwecke üblichen Beschichtungsverfahren verwenden zu können, ohne daß dazu spezielle Maßnahmen oder Zusätze zur Erhöhung der Viskosität der Begießlösungen erforderlich wären. Die Herstellung der lichtempfindlichen Materialien wird hierdurch erheblich vereinfacht.

Für die Herstellung der Novolake der Erfindung eignen sich monoalkylierte Alkylphenole mit einem verzweigten bzw. unverzweigten Alkylsubstituenten mit ein bis neun Kohlenstoffatomen wobei die Alkylfunktion die m- oder p-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe einnehmen kann. Als Aldehyd wird Formaldehyd als wäßrige Formalinlösung oder in Form von Paraformaldehyd verwendet. Feste und flüssige organische Säuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure und Milchsäure werden als saure Katalysatoren eingesetzt. Weiterhin sind anorganische Säuren wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Kombinationen aus den oben beschriebenen organischen und den anorganischen Säuren verwendbar. Als Lösungsmittel sind solche geeignet, die einen Siedebereich von 70 bis 180°C, vorzugsweise von 95 bis 150°C, aufweisen. Verwendet werden können Ester organischer Säuren wie z.B. Butylacetat, Methyl- oder Äthylglykolacetat, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol und Dichlorbenzol, sowie Ketone wie Methyl-äthylketon oder Cyclohexanon. Die Umsetzungszeit ist abhängig von der gewählten Temperatur, die zwischen 80 und 180°C, vorzugsweise zwischen 90 und 150°C, liegt und kann bei Umsätzen von 10 Mol Phenol zum gewünschten Novolak ein bis fünf Stunden betragen.

Das Mol-Verhältnis Formalin/Phenol beträgt 0,8 bis 1,0.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Novolake geschieht in einer Zwei-Stufen-Reaktion, wobei in der ersten Stufe das Phenol mit wäßriger Formalinlösung in Gegenwart von 0,04 bis 0,44 Mol-% (bezogen auf eingesetztes Phenol) der oben angegebenen Säure bei Temperaturen von 70 bis 100°C zur Reaktion gebracht wird. Nach einer Reaktionszeit von 20 min. bis zwei Stunden wird das Wasser abdestilliert. Das erhaltende Vorkondensat wird in einer zweiten Reaktionsstufe in 40 bis 80 Gewichtsteilen Lösungsmittel (alle Angaben beziehen sich auf eingesetztes Phenol) gelöst und unter Zugabe von 0,25 bis 0,35 Mol-% organischer und 0,13 bis 0,26 Mol-% anorganischer Säure sowie anschließender Zugabe von 1,43 bis 2,86 Mol-% Formaldehyd (als Paraformaldehyd) bei Temperaturen von 100 bis 150°C zu Ende kondensiert, ohne daß es zu einer Vernetzung und damit zur Unlöslichkeit des Novolaks kommt. Durch weitere Zugabe von Lösungsmittel kann dann der gewünschte Feststoffgehalt eingestellt werden. Bei Verwendung eines nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels kann die Novolaklösung anschließend mit Wasser säurefrei gewaschen werden. Hierbei wird das restliche Waschwasser zweckmäßigerweise durch Destillation am Wasserabscheider entfernt und die Novolaklösung anschließend zur Beseitigung mechanischer Verunreinigungen über eine Drucknutsche filtriert.

Eine so hergestellte Novolaklösung wird nach Zugabe von etwa 3 bis 5 Gewichtsprozent lichtempfindlicher Substanz auf einen Gesamtfeststoffgehalt von im allgemeinen 25 bis 30 Gewichtsprozent eingestellt und zur Herstellung der lichtempfindlichen Schicht verwendet.

Das Herstellungsverfahren der Novolake der Erfindung soll durch folgende Beispiele näher erläutert werden.

Zu 1,51 kg auf 95°C vorgewärmtem Kresol-Isomerengemisch (50 % m- und 50 % p-Isomeres) gibt man 20 g Oxalsäure, läßt 2 Min. einrühren und beginnt anschließend 1,12 kg 35 %iger Formalinlösung innerhalb von 15 Min. unter intensivem Rühren und verminderter Heizung so zuzudosieren, daß das Reaktionsgemisch beständig unter starkem Rückfluß siedet. Nach 1-stündiger Reaktionsdauer bei 100° werden 5 g 85 %iger Phosphorsäure zugegeben und im Vakuum 900 ml Wasser abdestilliert (Destillationsdauer: 25 Min.). Hierbei hält man die Innentemperatur auf 90 - 95°. Man löst das erhaltene Vorkondensat in 800 ml 90° heißem Butylacetat, gibt 200 ml Methylglykolacetat, 30 g Oxalsäure sowie 10 g 85 %iger Phosphorsäure zu und läßt 45 Min. bei 100° nachreagieren. Durch Zugabe von 10 g Paraformaldehyd wird während 1 Stunde bei 105° die Kondensation zu Ende geführt, die hochviskose Novolaklösung anschließend mit 2,2 l 100° heißem Butylacetat verdünnt und Lösung ...:te 2mal mit je 1 l Wasser gewaschen. Das Restwasser wird durch Destillation am Wasserabscheider entfernt und die ca. 30 Gew.-%ige Lösung über eine Drucknutsche filtrierte. Eine durch Fällen in Benzol erhaltene Probe des festen Novolaks besitzt ein durchschnittliches Molgewicht von  $\bar{M}_{OS} = 1200$ , OH-Zahl = 503, Lösungsviskosität = 86" (gemessen nach DIN 53 211 an einer 20 Gew.-%igen Lösung in Butylacetat in einem Ford-Becher mit  $\phi = 2$  mm).

#### Novolak 2

Analoge Vorkondensatherstellung wie in Beispiel 1. Dann Zugabe von 800 ml 100° heißem Butylacetat, 200 ml Methylglykolacetat, 30 g Oxalsäure und 10 g 85 %iger Phosphorsäure sowie Nachreaktion bei 100° während 45 Min. Anschließend wird mit 14 g Paraformaldehyd durch 1-stündige Reaktion bei 130° die Kondensation zu Ende geführt und nach Zugabe von 2,2 l 100° heißem Butylacetat wie unter Beispiel 1 verfahren. Der Novolak besitzt ein durchschnittliches Molgewicht von  $\bar{M}_{OS} = 1400$ , OH-Zahl = 498 Lösungsviskosität = 105" (gemessen wie in Bsp. 1).

Novolak 3

Aus 1,35 kg Kresol-Isomerem (50 % m- und 50 % p-Isomeres), 1,07 kg 35 %iger Formalinlösung und 20 g Oxalsäure wird das Vorkondensat wie in Bsp. 1 hergestellt; vor der Vakuumdestillation werden 10 g 85 %ige Phosphorsäure zugegeben. Anschließend wird in 1,2 l Methylglykolacetat gelöst und 2 h bei 100° belassen. Nach Zugabe von 15 g Paraformaldehyd wird während 30 Min. bei 120° unter intensivem Rühren die Reaktion zu Ende geführt und anschließend mit 2,5 l 140° heißem Methylglykolacetat verdünnt. Durch nachfolgende Destillation bis zu einer Übergangstemperatur von 145° werden 1,3 l wasserhaltiges Destillat erhalten. Nach Zugabe von 1,3 l Methylglykolacetat filtriert man die ca. 25 Gew.-%ige Lösung über eine Drucknutsche. Der Novolak besitzt ein durchschnittliches Molgewicht von  $\bar{M}_{OS} = 3800$ , OH-Zahl = 390, Lösungsviskosität > 10 Min.

Novolak 4

Zu 1,5 kg auf 95° vorgewärmten Kresol-Isomerengemisch (50 % m- und 50 % p-Isomeres) gibt man 30 g Oxalsäure, läßt 2 Min. einrühren und beginnt innerhalb von 12 Min. 1,19 kg 35 %iger Formalinlösung einzutragen. Nach 1-stündiger Reaktion unter Rückflußsieden werden 10 g 85 %iger Phosphorsäure zugegeben, 10 Min. am Sieden gehalten und anschließend im Wasserstrahlvakuum 1 l Wasser abdestilliert (Destillationsdauer: 1/2 Std.). Das Rückstandharz wird in 700 ml 80° heißem Butylacetat gelöst, mit 30 g Oxalsäure und 11,5 g 85 %iger Phosphorsäure versetzt und anschließend 2 1/2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Man fügt 200 ml Methylglykolacetat, 40 g Oxalsäure und 30 g Paraformaldehyd hinzu und läßt bei Rückflußtemperatur (128°) 3 Std. nachreagieren. Anschließend wird mit 2,5 l Butylacetat verdünnt, 2 mal mit je 1 l destilliertem Wasser gewaschen, am Wasserabscheider das Restwasser abgetrennt, und über eine Drucknutsche filtriert. Eine aus Benzol gefällte Probe des Novolaks besitzt ein durchschnittliches Molekulargewicht von



2616992

$\bar{M}_{OS}=1400$ , OH-Zahl = 502, Lösungsviskosität = 200" (gemessen nach DIN 53 211 bei 20° an einer 20 Gew.-%igen Lösung in Butylacetat).

#### Novolak 5

Zu 94,5 kg auf 95° vorgewärmten Kresol-Isomerengemisch (50 % m- und 50 % p-Isomeres) gibt man 1,45 kg Oxalsäure, läßt 2 Min. einrühren, und trägt innerhalb von 1/2 Stunde bei intensivem Rühren sowie bei verminderter Heizung 83,5 kg 30 %ige Formalinlösung ein, so daß das Reaktionsgemisch beständig unter Rückfluß sieden. Man läßt 1 Std. unter Rückflußsieden reagieren, gibt 700 g 85%ige Phosphorsäure zu und läßt nochmals 1 1/2 Stunde bei Rückflußtemperatur unter intensivem Rühren nachreagieren. Anschließend wird eine auf 80° vorgewärmte Mischung von 53,2 kg Butylacetat und 53,2 kg Äthylglykolacetat sowie 2 kg Natriumsulfat zugegeben und 10 Min. bei abgestellter Heizung nachgerührt. Man wartet bei abgestelltem Rührwerk die Phasentrennung ab (10 Min.) und trennt die untere wäßrige Phase bei 85 - 90° Innentemperatur ab. Man erhält ca. 60 kg wäßrige Lösung, die verworfen wird. Zu dem Reaktionsgemisch werden 1,5 kg Oxalsäure, 360 g 85 %ige Phosphorsäure und 1,3 kg Paraformaldehyd gegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch bei Rückflußtemperatur unter intensivem Rühren solange reagieren, bis die Auslaufviskosität einer auf 20 Gew.-% Feststoffgehalt mit Butylacetat verdünnten Probe, gemessen in einem Fordbecher mit  $\varnothing = 2$  mm bei 20°,  $\geq 73$ " ist. Bei Erreichen dieses Viskositätswertes (nach ca. 2 Stunden) wird eine auf 80° vorgewärmte Mischung aus 72 kg Butylacetat, 72 kg Äthylglykolacetat und 70 kg dest. Wasser zugegeben, 10 Min. bei abgestellter Heizung verrührt, nach Abstellen des Rührwerkes die wäßrige Phase abgetrennt und verworfen. Man wäscht das Reaktionsgemisch nochmals mit 70 kg destilliertem Wasser aus, und destilliert anschließend im Vakuum bei ca. 120 - 180 Torr unter Rückführung des organischen Lösungsmittels das Restwasser ab. Anschließend wird belüftet und über eine Drucknutsche abfiltriert.

AG 14 26

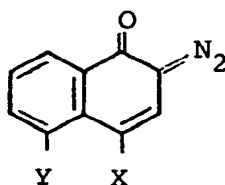
709844/0200

Man erhält 250 kg einer 30 Gew.-%igen Novolak-Lösung. Die Auslaufviskosität einer mit Butylacetat auf 20 Gew.-% Feststoffgehalt verdünnten Probe, gemessen in einem Fordbecher mit  $\varnothing = 2$  mm bei  $20^{\circ}$ , beträgt 83". Eine aus Benzol gefällte Probe des Novolaks besitzt ein durchschnittliches Molgewicht  $\bar{M}_{OS} = 1370$ .

AG 14 26

709844/0200

Als lichtempfindliche Substanzen für das erfindungsgemäße Material eignen sich vorzugsweise Naphthochinon-(1.2)-diazid-(2)-sulfonester-(5) und Naphthochinon-(1.2)-diazid-(2)-carbonsäureester-(5) insbesondere Ester aus 4-Benzoyl-pyrogallol und Naphthochinon-(1.2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(5), wie sie in der DT-OS 2 208 699 beschrieben werden. Weitere Beispiele für geeignete lichtempfindliche Verbindungen sind Naphtochinondiazide entsprechend DT-OS 1 522 458 der Formel



in der

X für eine Fluorosulfongruppe und  
Y für ein Wasserstoffatom steht,

weiter Ester aus einer Naphtochinon-(1.2)-diazid-sulfonsäure und einer durch Hydroxylgruppen substituierten aromatischen Verbindung, die das Tropolidinsystem enthält, wie sie in der DT-OS 1 124 817 beschrieben werden.

Die lichtempfindlichen Schichten des erfindungsgemäßen Materials können außerdem Farbstoffe enthalten, die das erzeugte Bild vor und/oder nach der Entwicklung sichtbar machen. Beispiele für solche Farbstoffe sind Kristallviolett (vgl. DT-OS 2 208 699), Methylviolett (G. Schulz, 'Farbstofftabellen', 7. Auflage (1931), Bd. 1, Seite 327, Nr. 783), Methylenblau oder Patentblau V

(G. Schulz, 'Farbstofftabellen', S. 449, Nr. 1038 bzw. S. 349, Nr. 826).

Als Lösungsmittel für die die Novolake der Erfindung enthaltenden Schichtzusammensetzungen eignen sich organische Lösungsmittel wie z.B. Butylacetat, Methyl- oder Äthylglykolacetat, Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Methyl-äthylketon, Cyclohexanon oder Äthylglykol.

Als Träger für die lichtempfindlichen Schichten des erfindungsgemäßen Materials können ganz allgemein die für die Herstellung von Druckplatten und Ätzresistagen üblichen Materialien verwendet werden, wie etwa Metallfolien oder -platten, z.B. aus Aluminium, Kupfer, Zink, Magnesium oder Stahl, ferner kupferkaschierte Materialien wie Papier, Glasplatten oder Folien bzw. Platten aus polymeren Produkten wie Celluloseestern, Polycarbonat, Polyester wie beispielsweise Polyäthylenterephthalat, Polyamide wie Nylon, Platten aus Polystyrol, sowie aus mit Phenolharz getränkte Glasfaservliese.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Materialien kann nach den für diesen Zweck üblichen Beschichtungsverfahren erfolgen, wie z.B. durch Tauchen, Aufschleudern, Walzenbeschichtung, im Spritzverfahren oder mit Hilfe von sogenannten Vorhanggießersystemen. Dabei können die erfindungsgemäßen Photoresistlackformulierungen ohne Zuhilfenahme von Verdickungs- oder Netzmitteln verarbeitet werden.

Beim Tauchverfahren wird die zu beschichtende Platte in die Photolacklösung, die sich in einem flachen Behälter befindet, eingetaucht und mit einer konstanten Geschwindigkeit von beispielsweise 5-40 cm/Min. herausgezogen. Die Schichtdicke des so aufgetragenen Photolacks ist eine Funktion der Lack-

viskosität und der Ziehgeschwindigkeit. Beim Aufschleudern wird die zu beschichtende Platte auf einer rotierenden Unterlage mit der Photolacklösung begossen. Die Schichtdicke ist hierbei eine Funktion der Rotationsgeschwindigkeit und der Lackviskosität. Beim Spritzverfahren wird die Photolacklösung mit einer Spritzpistole auf die zu beschichtende Platte aufgetragen. Hierbei ist die Schichtdicke eine Funktion des Spritzdruckes und der Öffnungsweite der Pistolendüse. Beim Walzenbeschichtungsverfahren (Roller-Coater-Verfahren) werden die zu beschichtenden Platten kontinuierliche auf einem Transportband mit einer maximalen Geschwindigkeit von etwa 4 m/sec. unter zwei gegenläufigen Walzen hindurchgeführt. Die auf den Walzenspalt gegebene Photolacklösung wird durch die tiefer stehende Auftragswalze auf die zu beschichtende Platte aufgetragen. Die Schichtdicke ist dann eine Funktion der Lackviskosität und der Transportgeschwindigkeit. Beim Vorhangbeschichtungsverfahren werden die zu beschichtenden Platten auf einem Transportband mit einer maximalen Geschwindigkeit von 140-270 m/Min. durch einen Lackvorhang hindurchgeführt, der durch das Ausgießen des Photolacks durch eine spaltförmige Düsenlippe erzeugt wird. Die Schichtdicke ist hierbei eine Funktion der Lackviskosität, der Transportgeschwindigkeit und der Spaltbreite der Düsenlippe.

Für die Belichtung der lichtempfindlichen Schichten werden die in der Reproduktionstechnik gebräuchlichen Lichtquellen verwendet, wie z.B. Kohle-Lichtbogenlampen, Xenonlampen oder Quecksilberhochdrucklampen die zweckmäßigerweise neben sichtbarem Licht einen wirksamen Anteil an ultraviolettem Licht abstrahlen.

Die Entwicklung der belichteten Schichten erfolgt in einfacher Weise durch Behandlung der Materialien mit wäßrig-alkalischen Lösungen. Geeignet sind hierfür z.B. Bäder mit einem pH-Wert zwischen 9 und 13, die alkalische Verbindungen wie Trinatriumphosphat, Natriumcarbonat, Natriumsilicat, die entsprechenden Calciumsalze oder Mischungen von zwei oder mehreren der genannten alkalischen Verbindungen enthalten. Weiter geeignet sind verdünnte wäßrige Pufferlösungen bzw. Lösungen hydrolisierbarer Salze starker Basen mit schwachen Säuren wie z.B. Alkalisalze der verschiedenen Formen der Kieselsäure.

Die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Schichten können zur Herstellung von Reliefbildern oder Druckformen für den Hoch-, Tief-, Flachdruck oder den Offsetdruck, den Siebdruck oder andere Druckverfahren, die mit Reliefbildern arbeiten, verwendet werden. Besonders interessante Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Materialien sind die Herstellung gedruckter Schaltungen, die Herstellung von geätzten Formteilen, die Herstellung galvanisierter Formteile, sowie die Herstellung integrierter Mikroschaltkreise. Die erfindungsgemäßen Schichten zeigen hierbei gegenüber den für diesen Zweck bisher bekannten lichtempfindlichen Schichten erhebliche Vorteile. So lassen sie sich mit stark verdünnten, physiologisch völlig unbedenklichen wäßrig alkalischen Lösungen entwickeln, wobei scharfe Reliefbilder entstehen, die eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen die üblichen Ätzmittel, wie z.B. Ferrichloridlösung ( $42^{\circ}$  Be), 10%ige Ammoniumpersulfatlösung oder Kupfer-(II)-chloridlösung in 10%iger Salzsäure aufweisen.

Einen besonderen Vorteil gegenüber bekannten Positivlacken, deren Basisharze Copolymere aus Styrol- und Acrylsäureäthylester oder die bekannte Novolake mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von  $\bar{M}_{os}=600-700$  sind, stellt die hervorragende Stabilität der erfindungsgemäßen Schichten in alkalischen Behandlungsbädern und ihre ausgezeichnete Elastizität dar. Diese Eigenschaften ermöglichen es z.B. bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen die Ausschußquote erheblich zu senken. Ein wei-

terer Vorteil ergibt sich aus dem günstigen Viskositäts-Feststoffverhältnis der Gießzusammensetzungen der erfindungsgemäßen Schichten, das es möglich macht, eine Gießzusammensetzung ohne besondere Maßnahmen wie die Zugabe von Verdickungs- oder Netzmitteln nach verschiedenen Beschichtungsverfahren zu verarbeiten. Als günstig wurde ein Feststoffgehalt von 26 Gew.-% bei einer Viskosität von 86 cP der erfindungsgemäßen Photoresistlackformulierungen gefunden. Übliche Positivlacke erreichen bei einem Feststoffgehalt von 26 Gew.-% nur eine Viskosität von 13 cP. Die vorliegende Gießzusammensetzung unterscheiden sich dadurch vorteilhaft von den mit bekannten Novolaken herstellen, deren Viskosität durch den Zusatz von viskositätserhöhenden Mitteln für eine Verarbeitung z.B. in Rollen- oder Vorhanggießern vorbereitet werden muß. Bei Verwendung der Novolake der Erfindung kann diese Anpassung an das Beschichtungssystem durch einfaches Verdünnen der Beschichtungslösung erreicht werden.

Die in den nachfolgenden Beispielen angegebene Brüchigkeit bzw. Elastizität der Photoresistlacke wird nach der Kugeltiefungsmethode ermittelt.

Dazu wird eine mit Aluminium bedampfte Terephthalsäurepolyglykolesterfolie mit einer 4,  $\mu$  dicken Lackschicht versehen. Die Probe wird auf einer Unterlage befestigt, die eine Öffnung enthält, wobei die Schichtseite der Probe der Öffnung zugewandt ist. Die Kugel wird nun mittels einer Mikrometerschraube gegen die Probe gedrückt. Die Probe weicht dabei dem Druck durch die Öffnung aus. Bestimmt wird die Tiefung in mm, bei der in der Lackschicht die ersten Risse entstehen.

Zur Bestimmung der Ausschußquote wird auf die zu vergleichenden Proben ein 1,3,  $\mu$  dickes Schaltungsbild aufbelichtet, das eine Linienbreite von 35,  $\mu$ m sowie einen Linienabstand von 35,  $\mu$ m aufweist (dies entspricht 7 Linien/mm).

Die Proben werden dann mit einer Quecksilberhochdrucklampe, Leistung 200 Watt, im Abstand von 10 cm durch einen Graukeil  $\sqrt{2}$  belichtet und anschließend entwickelt. Getrocknet wurde 15 Minuten bei 80°C. Die nicht funktionsfähigen Schaltungs-  
bilder werden ausgesondert.

AG 14 26

- 14 -

709844/0200



Beispiel 1

## Lack 1:

77 g einer 30 gewichtprozentigen Lösung des Novolaks 1 mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von  $\bar{M}_{OS}=1200$  wurden mit 4 g eines Esters aus 4-Benzoyl-pyrogallol und Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(5) als lichtempfindliche Substanz versetzt und mit 18 g Äthylglykol auf einen Feststoffgehalt von 26 Gew.-% eingestellt. Der so hergestellte Positivphotolack hatte eine Viskosität von 86 cP und konnte ohne zusätzliche Maßnahmen sowohl mit Hilfe einer Antragswalze als auch mittels eines Vorhanggießers auf eine Unterlage aus kupferkaschiertem, mit Phenolharz getränktem Glasfaservlies mit einer Sichtdicke von 4, u aufgetragen werden.

## Lack 2:

In der Lackzusammensetzung 1 wurde der dort angegebene Novolak durch die gleiche Menge eines Novolaks auf der Basis von Phenol/Formaldehyd mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von  $\bar{M}_{OS}=600$  ersetzt. Der auf diese Weise hergestellte Positivlack hatte einen Feststoffgehalt von 26 Gew.-% und eine Viskosität von 13,2 cP. Um mit dieser Gießzusammensetzung mittels Walzenantrags und Vorhangsgießer eine 4, u dicke Schicht herstellen zu können, mußten 20 g Äthylcellulose pro Liter Photolack als Verdickungsmittel zugesetzt werden.

## Lack 3:

Durch Verwendung eines Copolymeren aus Styrol- und Acrylsäure-ester anstelle des Novolaks in der Zusammensetzung von Lack 1 erhielt man einen Positivlack, der bei einem Feststoffgehalt von 26 Gew.-% eine Viskosität von 12,2 cP aufwies. Auch in diesem Falle mußten 20 g des für Lack 2 verwendeten Verdickungsmittels zugesetzt werden, um durch Walzenantrag oder Vorhangsgießer eine 4, u dicke Schicht zu erhalten.

Ein Vergleich der Elastizitäten und der Ausschußquoten der drei Probeschichten führte zu folgendem Ergebnis:

Lack	Elastizität (mm)	Ausschußquote (%)
Lack 1	0,18	3
Lack 2	0,06	15
Lack 3	0,06	10

### Beispiel 2

Die Lackzusammensetzungen 1, 2 und 3 wurden in einer Schichtdicke von 4  $\mu$  auf eine mit einer Kupferschicht versehene und aus einem mit Phenolharz getränkten Glasfaservlies bestehenden Unterlage aufgetragen. Die Platte wurde 15 Minuten bei 80°C getrocknet und durch eine transparente Negativvorlage einer gedruckten Schaltung mit einer Quecksilberhochdrucklampe von 200 Watt im Abstand von 10 cm 4 Minuten belichtet. Anschließend wurden die Materialien in 0,8%iger NaOH-Lösung so lange entwickelt, bis die aufbelichteten Leiterzüge der gedruckten Schaltung zerstört waren. Bei dieser Behandlung zeigte Lack 1 die weitaus größte Beständigkeit.

Lack	Beständigkeit in 0,8 %iger NaOH
Lack 1	5 Min.
Lack 2	1 Min.
Lack 3	-

### Beispiel 3

Die Lackzusammensetzungen 1, 2 und 3 wurden wie in Beispiel 2 beschrieben auf die dort angegebene Unterlage aufgetragen. Anschließend wurden die Proben 15 Min. bei 80°C getrocknet und dann mit der in Beispiel 2 angegebenen Lichtquelle durch einen 19 Stufen Graukeil  $\sqrt{2}$  4 Min. belichtet.

2616992

Die Platten wurden einheitlich durch Behandlung mit 0,8%iger Natronlauge 2 Minuten entwickelt, anschließend mit Wasser gespült und mit ölfreier Preßluft getrocknet.

Die der Lackzusammensetzung 1 entsprechende Schicht zeigte ein Keilbild mit 10 Stufen, die Schichten aus Lack 2 und Lack 3 lieferten 14 Keilstufen. Daraus ergab sich für Lack 1 eine optimale Belichtungszeit von 2 Min. und für die Lacke 2 und 3 eine Belichtungszeit von 4 Min. Die Ergebnisse sind nochmals in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Lack	Optimale Belichtungszeit entsprechend Beispiel 2
------	--

Lack 1	2 Min.
Lack 2	4 Min.
Lack 3	4 Min.

AG 14 26

- 1 -

709844/0200